

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



13 DEC 2004



(43) 国際公開日
2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/106517 A1

- (51) 国際特許分類¹: C08F 220/10, C08L 33/04, C08K 5/17, C09K 3/10, F16L 11/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/07472
- (22) 国際出願日: 2003 年 6 月 12 日 (12.06.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-171951 2002 年 6 月 12 日 (12.06.2002) JP
特願2002-188019 2002 年 6 月 27 日 (27.06.2002) JP
特願2002-200807 2002 年 7 月 10 日 (10.07.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 増田 浩文 (MA-SUDA, Hirofumi) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 内田 幸男 (UCHIDA, Yukio); 〒105-0014 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーポート芝1005 内田特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ACRYLIC RUBBER, CROSSLINKABLE ACRYLIC RUBBER COMPOSITION AND MOLDINGS

(54) 発明の名称: アクリルゴム、架橋性アクリルゴム組成物および成形品

(57) Abstract: An acrylic rubber consisting of a copolymer comprising 0.1 to 20 wt% of monomer units (A) derived from a butenedioic acid monoester having an alicyclic structure and 50 to 99.9 wt% of monomer units (B) derived from at least one monomer selected from among acrylic esters and methacrylic esters. A crosslinkable acrylic rubber composition comprising the acrylic rubber and a crosslinking agent (particularly a polyamine-type crosslinking agent) is excellent in processing stability and moldability and can give moldings excellent in heat resistance and compression set characteristics.

(57) 要約: 脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステル単量体単位 (A) 0.1 ~ 20 重量%ならびに、アクリル酸エステル単量体単位およびメタクリル酸エステル単量体単位の中から選ばれる少なくとも一種の単量体単位 (B) 50 ~ 99.9 重量%を含む共重合体からなるアクリルゴム。このアクリルゴムに架橋剤、特に多価アミン架橋剤を配合してなる架橋性アクリルゴム組成物は、加工安定性および成形性に優れ、その成形品は、耐熱性および圧縮永久ひずみ特性に優れている。

WO 03/106517 A1

明細書

アクリルゴム、架橋性アクリルゴム組成物および成形品

技術分野

本発明は、アクリルゴム、該アクリルゴムを含有する架橋性アクリルゴム組成物、および該架橋性アクリルゴム組成物を架橋・成形してなる成形品に関する。

背景技術

アクリルゴムは、耐熱性、耐油性などに優れているため、自動車関連の分野などにおいて、ガスケットやパッキンなどのシール材、ホース、防振材、チューブまたはベルトなどのゴム部品の材料として広く用いられている。アクリルゴムは、これらのゴム部品材料として使用できるように、架橋させてゴム弾性を付与するが、そのために活性な架橋点を有する架橋性単量体が通常 1 ～ 5 重量%程度共重合されている。

架橋性単量体の選択は、それに組み合わせて使用する架橋剤とともに、架橋反応速度を決定し、貯蔵安定性、機械的特性、圧縮永久ひずみ、耐熱性などに影響を与える。一般的には、架橋性単量体として、2-クロロエチルビニルエーテル、ビニルクロロアセテートなどの塩素系単量体や、アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ系単量体が使用されている。

これらの架橋性単量体を用いると、良好な物性を有する架橋物を得ることができるが、例えば、塩素系単量体を共重合した場合には、架橋物に接する金属を腐食させることがある。

架橋性単量体として、マレイン酸やフマル酸などのブテンジオン酸のモノエステルも検討されており（特開昭 50-45031 号公報、特開平 11-92614 号公報など）、その中でも、フマル酸モノ低級アルキルエステルを 0.1 ～ 10 重量%共重合したアクリルゴムに、芳香族ジアミン架橋剤およびグアニジン化合物架橋助剤を含有してなるアクリルゴム組成物の架橋物は、金属に対する低腐食性、耐油性などに優れることが報告されている。しかし、このゴム組成物は、

加工時にスコーチが起こり易く、特に押出成形などにおいて成形初期段階のスコーチが問題となる場合があった。

発明の開示

本発明の目的は、架橋剤を配合しても、加工の初期段階でスコーチが起こらず、耐熱性および圧縮永久ひずみ特性に優れるアクリルゴム架橋・成形品を与えることができるアクリルゴムを提供することにある。

他の目的は、圧縮成形、トランスファー成形、射出成形などの型物成形に供した際に、金型充填時にスコーチが起きず、離型性に優れ、型内にバリが残らないアクリルゴム組成物、また、押出成形に供した際に、成形の初期段階のスコーチ安定性が良く、表面肌が滑らかな押出成形品を与えるアクリルゴム組成物；および、そのようなアクリルゴム組成物を成形してなる成形品を提供することにある。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究の結果、架橋性単量体として特定のブテンジオン酸モノエステル化合物を、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル単量体と共重合して得られる新規なアクリルゴムは、例えば架橋剤を配合して押出成形などを行う際に、成形初期から架橋反応前までの段階でスコーチが起こらず、耐熱性や圧縮永久ひずみ特性に優れる架橋・成形品を与えることを見出し、この知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

かくして、本発明によれば、第一に、脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステル単量体単位（A）0.1～20重量%ならびに、アクリル酸エステル単量体単位およびメタクリル酸エステル単量体単位の中から選ばれる少なくとも一種の単量体単位（B）50～99.9重量%を含む共重合体からなるアクリルゴムが提供される。

第二に、上記アクリルゴムおよび架橋剤を含有してなる架橋性アクリルゴム組成物が提供される。

さらに、第三に、上記架橋性アクリルゴム組成物を成形してなる成形品が提供される。

発明を実施するための最良の形態

アクリルゴム

本発明のアクリルゴムは、脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステル単量体単位(A) (以降、「単量体単位(A)」と略記することがある) 0.1～20重量%ならびに、アクリル酸エステル単量体単位およびメタクリル酸エステル単量体単位の中から選ばれる少なくとも一種の単量体単位(B) (以降、「単量体単位(B)」と略記することがある) 50～99.9重量%を含む共重合体からなることを特徴とする。このアクリルゴムは、単量体単位(A) および単量体単位(B)の他に、所望により、これらと共重合可能な単量体から導かれる単位を含むことができる。

単量体単位(A)は、脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステル単量体(a) (以降、「単量体(a)」と略記することがある) を重合して得られる構造単位である。単量体(a)は、ブテンジオン酸、すなわちフマル酸またはマレイン酸の一つのカルボキシル基と、脂環構造を有するアルコールとを反応させて得られるようなモノエステル構造を有する化合物である。その合成方法の如何を問わない。

脂環構造は、炭素数3～20、好ましくは4～10であり、飽和環でも不飽和環でもよく、単環でも多環でもよい。具体的には、モノシクロアルカン構造、モノシクロアルケン構造、テトラリン構造、ノルボルナン環構造、ノルボルネン環構造などが挙げられ、これらの組み合わせでもよい。これら脂環構造の中でも、モノシクロアルカン構造およびモノシクロアルケン構造が好ましく、モノシクロアルカン構造が特に好ましい。

脂環構造を有するアルコールとしては、シクロアルキルアルコール、シクロアルケニルアルコールおよび主鎖の一部や側鎖に上記脂環構造を有するアルコールのいずれでもよいが、本発明においては、シクロアルキルアルコールやシクロアルケニルアルコールが好ましい。シクロアルキルアルコールが特に好ましい。

単量体(a)の具体例としては、フマル酸モノシクロペンチル、フマル酸モノシクロヘキシル、フマル酸モノシクロヘプチル、フマル酸モノシクロオクチル、フマル酸モノメチルシクロヘキシル、フマル酸モノ-3,5-ジメチルシクロヘキシル、フマル酸モノジシクロペンタニル、フマル酸モノイソボルニルなどのフ

マル酸モノシクロアルキルエステル単量体；フマル酸モノシクロペンテニル、フマル酸モノシクロヘキセニル、フマル酸モノシクロヘプテニル、フマル酸モノシクロオクテニル、フマル酸モノジシクロペンタジエニルなどのフマル酸モノシクロアルケニルエステル単量体；マレイン酸モノシクロペンチル、マレイン酸モノシクロヘキシル、マレイン酸モノシクロヘプチル、マレイン酸モノシクロオクチル、マレイン酸モノメチルシクロヘキシル、マレイン酸モノ-3, 5-ジメチルシクロヘキシル、マレイン酸モノジシクロペンチル、マレイン酸モノイソボルニルなどのマレイン酸モノシクロアルキルエステル単量体；マレイン酸モノシクロペンテニル、マレイン酸モノシクロヘキセニル、マレイン酸モノシクロヘプテニル、マレイン酸モノシクロオクテニル、マレイン酸ジシクロペンタジエニルなどのマレイン酸モノシクロアルケニルエステル単量体；フマル酸またはマレイン酸の、4-シクロヘキシルブチル-1-オールモノエステル、フマル酸またはマレイン酸の、2-シクロヘキシルブチル-1-オールモノエステルなどの、主鎖の一部や側鎖に脂環構造を有するアルコールとブテンジオン酸とのモノエステル単量体；などが挙げられる。これらの中でも、フマル酸モノシクロヘキシルおよびマレイン酸モノシクロヘキシルが好ましい。

上記アクリルゴム中の、単量体単位（A）の含有量は、0.1～20重量%、好ましくは0.5～10重量%、より好ましくは1～5重量%である。単量体単位（A）の量が少なすぎると架橋物の架橋密度が十分でなく良好な機械的特性が得られない。型物成形に用いると架橋物が金型に粘着するため離型性に劣り、また、押出成形に用いると、得られる押出し成形品は表面肌が滑らかさに劣る。逆に、多すぎると架橋物の伸びが低下したり圧縮応力ひずみが増大する場合がある。

上記アクリルゴムのカルボキシル基含有量は、ゴム100グラム当たり、好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-1}$ 当量、より好ましくは $2 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-1}$ 当量、特に好ましくは $4 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ 当量である。アクリルゴム中のカルボキシル基含有量が少なすぎると架橋が十分に進行しないため架橋物の形状維持ができない場合がある。逆に、多すぎると架橋物が硬くなってゴム弾性を失う場合がある。

単量体単位（B）は、アクリル酸エステル単量体およびメタクリル酸エステル

単量体の中から選ばれる少なくとも一種の単量体（b）（以降、「単量体（b）」と略記することがある）の重合により形成される構造単位である。単量体（b）としては、アクリル酸および／またはメタクリル酸のアルキルエステル単量体、アルコキシアルキルエステル単量体およびヒドロキシアルキルエステル単量体が挙げられる。中でも、アクリル酸および／またはメタクリル酸のアルキルエステル単量体およびアルコキシアルキルエステル単量体が好ましい。

アクリル酸アルキルエステル単量体およびメタクリル酸アルキルエステル単量体としては、アルコール残基として炭素数 1～8 のアルキル基を有するものが好ましく、具体例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸 n-プロピル、（メタ）アクリル酸 n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸 n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸 2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシルなどが挙げられる。これらの中でも特に（メタ）アクリル酸エチルおよび（メタ）アクリル酸 n-ブチルが好ましい。

アクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体およびメタクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体としては、アルコール残基として炭素数 2～8 のアルコキシアルキル基を有するものが好ましく、具体例としては、（メタ）アクリル酸メトキシメチル、（メタ）アクリル酸エトキシメチル、（メタ）アクリル酸 2-エトキシエチル、（メタ）アクリル酸 2-ブトキシエチル、（メタ）アクリル酸 2-メトキシエチル、（メタ）アクリル酸 2-プロポキシエチル、（メタ）アクリル酸 3-メトキシプロピル、（メタ）アクリル酸 4-メトキシブチルなどが挙げられる。これらの中でも特に、（メタ）アクリル酸 2-エトキシエチルおよび（メタ）アクリル酸 2-メトキシエチルが好ましい。

上記アクリルゴム中の、単量体単位（B）の含有量は、50～99.9重量%、好ましくは60～95重量%、より好ましくは80～92重量%である。アクリルゴム中の単量体単位（B）の含有量が少なすぎると、架橋物の耐熱性および耐油性が低下する場合がある。

単量体単位（B）は、アクリル酸アルキルエステル単量体および／またはメタクリル酸アルキルエステル単量体の単位30～100重量%およびアクリル酸ア

ルコキシアルキルエステル単量体および／またはメタクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体の単位 0 ～ 70 重量％からなることが好ましい。

本発明のアクリルゴムは、単量体単位 (B) および単量体単位 (A) の他に、単量体 (a) および単量体 (b) と共重合可能な単量体から導かれる単位を共重合成分として含有していてもよい。共重合可能な単量体の具体例としては、単量体 (a) 以外のカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体、共役ジエン単量体、非共役ジエン単量体、芳香族ビニル単量体、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体、アクリルアミド系単量体、多官能性アクリル系単量体、その他のエチレン性不飽和単量体が挙げられる。これらの中でも、単量体 (a) 以外のカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体が好ましい。

単量体 (a) 以外のカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体としては、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノ- n -ブチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノ- n -ブチルなどのブテンジオン酸モノ鎖状アルキルエステル単量体；アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸およびシトラコン酸などのカルボン酸単量体；などが挙げられる。これらの中でもブテンジオン酸モノ鎖状アルキルエステル単量体が好ましい。カルボキシル基は無水カルボン酸基であってもよく、無水マレイン酸、無水シトラコン酸などの無水カルボン酸単量体も用いることができる。

共役ジエン単量体としては、1, 3-ブタジエン、クロロプレン、ピペリレンなどが挙げられる。非共役ジエン単量体としては、1, 4-ペンタジエン、ジシクロペンタジエン、ノルボルネン、エチリデンノルボルネン、1, 4-ヘキサジエン、ノルボルナジエンなどが挙げられる。芳香族ビニル単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどが例示される。アクリルアミド系単量体としては、アクリルアミド、メタクリルアミドなどが挙げられる。多官能性アクリル系単量体としては、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレートなどが挙げ

られる。その他のエチレン性不飽和単量体としては、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどが挙げられる。

アクリルゴム中の上記の共重合可能な単量体の単位量は、本発明の目的を損なわない範囲であればよく、好ましくは0～49.9重量%、より好ましくは0～20重量%である。

本発明のアクリルゴムは、脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステル単量体(a)、アクリル酸エステル単量体および/またはメタクリル酸エステル単量体(b)と、必要に応じて用いられるこれらと共重合可能な上記単量体とをラジカル重合することにより得られる。重合反応の形態としては、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法および溶液重合法のいずれも用いることができるが、重合反応の制御の容易性などから、従来公知のアクリルゴムの製造法として一般的に用いられている常圧下での乳化重合法が好ましい。

乳化重合の場合には、通常の方法を用いればよく、重合開始剤、重合停止剤、乳化剤などは一般的に用いられる従来公知のものを使用できる。

重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物；ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシサイド、クメンハイドロパーオキシサイド、ベンゾイルパーオキシサイドなどの有機過酸化物；過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物；などを挙げることができる。これらの重合開始剤は、それぞれ単独で、または2種類以上を組み合わせ使用することができる。重合開始剤の使用量は、単量体混合物100重量部に対して、0.01～1.0重量部であることが好ましい。

また、過酸化物開始剤は、還元剤と組み合わせてレドックス系重合開始剤として使用することができる。この還元剤は、特に限定されることはなく、その具体例としては、硫酸第一鉄、ナフテン酸第一銅などの還元状態にある金属イオンを含有する化合物；ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、メタンスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸化合物；ジメチルアニリンなどのアミン化合物；などが挙げられる。これらの還元剤は単独でまたは2種以上を組合せて用いることができる。還元剤の使用量は、過酸化物1重量部に対して0.03～10

重量部の範囲であることが好ましい。

重合停止剤としては、例えば、ヒドロキシルアミン、ヒドロキシアミン硫酸塩、ジエチルヒドロキシアミン、ヒドロキシアミンスルホン酸およびそのアルカリ金属塩、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウムなどが挙げられる。重合停止剤の使用量は、特に限定されないが、通常、全単量体100重量部に対して、0.1～2重量部である。

乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステルなどの非イオン性乳化剤；ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノレン酸などの脂肪酸の塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルアリールスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩などのアニオン性乳化剤；アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジアルキルアンモニウムクロライド、ベンジルアンモニウムクロライドなどのカチオン性乳化剤； α 、 β -不飽和カルボン酸のスルホエステル、 α 、 β -不飽和カルボン酸のサルフェートエステル、スルホアルキルアリールエーテルなどの共重合性乳化剤などを挙げることができる。なかでも、アニオン性乳化剤が好適に用いられる。これらの乳化剤は単独でまたは2種以上を組合せて用いることができる。乳化剤の使用量は、単量体混合物100重量部に対して、0.1～10重量部である。

乳化重合における水の使用量は、単量体混合物100重量部に対して、80～500重量部、好ましくは100～300重量部である。

乳化重合に際して、必要に応じて、分子量調整剤、粒径調整剤、キレート化剤、酸素捕捉剤などの重合副資材を使用することができる。

分子量調整剤としては、例えば、*n*-ブチルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタンなどのメルカプタン類；テトラエチルチウラムスルフィド、ジペンタメチレンチウラムヘキサスルフィドなどのスルフィド類； α -メチルスチレン2量体；四塩化炭素などが挙げられる。

乳化重合は、回分式、半回分式、連続式のいずれでもよい。重合は通常0～70℃、好ましくは5～50℃の温度範囲で行なわれる。

本発明のアクリルゴムのムーニー粘度 (ML_{1+4} 、 $100^{\circ}C$) は、好ましくは $10 \sim 80$ 、より好ましくは $20 \sim 70$ 、特に好ましくは $30 \sim 70$ である。ムーニー粘度が小さすぎると成形加工性や架橋物の機械的強度が劣る場合がある。逆に、大きすぎると成形加工性が劣る場合がある。本発明のアクリルゴムは、架橋剤を配合して架橋性アクリルゴム組成物とし、架橋反応により架橋物にして種々のゴム部品に使用することができる。

架橋性アクリルゴム組成物

本発明の架橋性アクリルゴム組成物は、上記アクリルゴムに架橋剤を配合してなるものである。本発明の架橋性アクリルゴム組成物に用いる架橋剤は、アクリルゴムの架橋剤として一般的に用いられている化合物であればいずれでもよいが、単量体単位 (A) のカルボキシル基などと比較的容易に架橋構造を形成し得るものとしてアミン化合物が好ましく、多価アミン化合物が特に好ましい。

このような多価アミン化合物架橋剤には、脂肪族多価アミン架橋剤および芳香族多価アミン架橋剤などが含まれる。グアニジン化合物のように非共役の窒素-炭素二重結合を有するものは含まれない。

脂肪族多価アミン架橋剤としては、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカーバメイト、N, N'-ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサレンジアミン、トリエチレンジアミン、1, 8-ジアザ-ビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7などが挙げられる。芳香族多価アミン架橋剤としては、4, 4'-メチレンジアニリン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニン、4, 4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、1, 3, 5-ベンゼントリアミン、1, 3, 5-ベンゼントリアミノメチルなどが挙げられる。

架橋剤の配合量は、アクリルゴム100重量部に対し、0.05~20重量部、好ましくは0.1~10重量部、より好ましくは0.2~7重量部、特に好まし

くは0.3～5重量部である。アミン架橋剤の配合量が少なすぎると架橋が十分に行われなため架橋物の形状維持が困難になる。逆に、多すぎると架橋物が硬くなりすぎ、架橋ゴムとしての弾性などが損なわれる。

架橋性アクリルゴム組成物には、さらに架橋促進剤を配合して、上記架橋剤に組み合わせて用いてもよい。架橋促進剤は限定されない。特に多価アミン架橋剤と組み合わせて用いることができる架橋促進剤としては、水中、25℃での塩基解離定数が 10^{-12} ～ 10^6 であるものが好ましく、例えばグアニジン化合物、イミダゾール化合物、第四級オニウム塩、第三級ホスフィン化合物、弱酸のアルカリ金属塩などが挙げられる。

グアニジン化合物としては、1,3-ジフェニルグアニジン、1,3-ジオルトトリルグアニジンなどが挙げられる。イミダゾール化合物としては、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどが挙げられる。第四級オニウム塩としては、テトラ n -ブチルアンモニウムブロマイド、オクタデシルトリ n -ブチルアンモニウムブロマイドなどが挙げられる。第三級ホスフィン化合物としては、トリフェニルホスフィン、トリ- p -トリルホスフィンなどが挙げられる。弱酸のアルカリ金属塩としては、ナトリウムまたはカリウムのリン酸塩、炭酸塩などの無機弱酸塩またはステアリン酸塩、ラウリル酸塩などの有機弱酸塩が挙げられる。

架橋促進剤の使用量は、アクリルゴム100重量部あたり、好ましくは0.1～20重量部、より好ましくは0.2～15重量部、特に好ましくは0.3～10重量部である。架橋促進剤が多すぎると、架橋時に架橋速度が早くなりすぎたり、架橋物の表面への架橋促進剤のブルームが生じたり、架橋物が硬くなりすぎたりする場合がある。架橋促進剤を用いないと、架橋物の引張強さが低下したり、熱負荷後の伸び変化または引張強さ変化が大きくなる場合がある。

また、上記架橋性ゴム組成物には、特に、モノアミン化合物を配合して、架橋前のロール加工やバンバリー加工において、組成物を金属に粘着しにくくさせて加工性を改善することができる。

このようなモノアミン化合物としては、芳香族モノアミン化合物および脂肪族モノアミン化合物が挙げられる。これらはそれぞれ、第一級アミン化合物、第二

級アミン化合物、第三級アミン化合物のいずれでもよい。モノアミン化合物は、単独で用いることも2種以上組み合わせて用いることもできるが、単独で用いる場合には、モノ一級アミン化合物が好ましく、2種以上を組み合わせて用いる場合には、脂肪族モノ二級アミン化合物と脂肪族モノ3級アミン化合物とを組み合わせて用いることが好ましい。

モノ一級アミン化合物としては、脂肪族モノ一級アミン、脂環族モノ一級アミン、芳香族モノ一級アミン、アミノアルコール、アミノオキソ化合物などが挙げられるが、これらの中でも脂肪族モノ一級アミンが好ましく、特に炭素数8～20の脂肪族モノ一級アミンがより好ましい。その具体例としては、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、セチルアミン、オクタデシルアミン、ノナデシルアミン、シス-9-オクタデセニルアミンなどが挙げられる。

脂肪族モノ二級アミン化合物の具体例としては、ジオクチルミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジテトラデシルアミン、ジセチルアミン、ジオクタデシルアミン、ジ-シス-9-オクタデセニルアミン、ジノナデシルアミンなどが挙げられる。また、脂肪族モノ三級アミン化合物の具体例としては、N, N-ジメチルドデシルアミン、N, N-ジメチルテトラデシルアミン、N, N-ジメチルセチルアミン、N, N-ジメチルオクタデシルアミン、N, N-ジメチルベヘニルアミンなどが挙げられる。

アクリルゴム100重量部に対する上記モノアミン化合物の配合量は、合計0.05～20重量部、好ましくは0.1～10重量部である。特に、モノ一級アミンを単独で使用する場合には、好ましくは0.1～10重量部、より好ましくは0.2～5重量部であり、脂肪族モノ二級アミンと脂肪族モノ三級アミンを組み合わせて用いる場合には、合計量が好ましくは0.2～10重量部、より好ましくは0.5～7重量部である。モノアミン化合物の配合量が少なすぎるとアクリルゴム組成物の金属への粘着性抑制効果が小さく、加工性が改善されない場合がある。逆に、多すぎると架橋物表面にモノアミン化合物がブルーミングしたり、架橋物の強度が低下したり、圧縮永久ひずみが大きくなったりする場合がある。

上記架橋性のアクリルゴム組成物には、必要に応じて、補強材、充填剤、老化

防止剤、光安定剤、可塑剤、滑剤、粘着剤、潤滑剤、難燃剤、防微剤、帯電防止剤、着色剤などの添加剤を含有せしめてもよい。

また、上記架橋性アクリルゴム組成物には、必要に応じて、アクリルゴム以外のゴム、エラストマー、樹脂などをさらに配合してもよい。例えば、天然ゴム、アクリルゴム（A）以外のアクリルゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどのゴム；オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー、塩化ビニル系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリシロキサン系エラストマーなどのエラストマー；ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド樹脂などの樹脂；などを配合することができる。

上記架橋性アクリルゴム組成物の調製にあたっては、ロール混合、バンバリー混合、スクリュウ混合、溶液混合などの適宜の混合方法が採用できる。配合順序は特に限定されないが、先ず、熱による反応や分解を起こしにくい成分を十分に混合した後、熱による反応や分解を起こしやすい成分、例えば架橋剤などを、反応や分解が起こらない温度で短時間に混合する手順を採ることが好ましい。

架橋性アクリルゴム組成物の成形、架橋

架橋性アクリルゴム組成物の成形方法は、特に限定されない。圧縮成形、射出成形、トランスファー成形などの金型を用いる型物成形、および押出機を用いる押出成形など、いずれの方法を採ることも可能である。また、架橋方法は、架橋物の形状などに応じて選択すればよく、成形と架橋を同時に行う方法、成形後に架橋を行う方法のいずれでもよい。

金型を用いる型物成形、すなわち、圧縮成形、射出成形、トランスファー成形などにおいては、製品1個分の、または数個分に相当する金型のキャビティにアクリルゴム組成物を充填して賦形し、金型を、通常、130～220℃以上、好ましくは140℃～200℃に加熱することにより架橋（一次架橋）させ、必要によってさらにオープン、熱風、蒸気などで上記温度に1～48時間加熱してさらに架橋（二次架橋）する。

具体的に説明すると、圧縮成形においては、ロール、押出機などでアクリルゴム組成物の練り生地をシート状、リボン状などに予備成形して、金型のキャビティに充填し、金型を閉め、15 MPa程度の圧力をかけて加熱して成形する。

トランスファー成形においては、ロールなどで練ってシート状にしたアクリルゴム組成物をポットに入れ、ピストンにより密封キャビティに充填し、数10 MPa程度の圧力をかけ、加熱して成形する。トランスファー成形では、金型取り出し不要なので、圧縮成形に比して、成形サイクルが約50%短縮でき、比較的肉厚なものでも均一架橋ができる。

射出成形においては、押出機などでアクリルゴム組成物の練り生地を帯状にし、またはそれを裁断して粒状にしてフィードホッパーに仕込み、シリンダーで90℃以下の温度に加熱して可塑化し、インラインスクリュウまたはプランジャーでノズルを通し射出してキャビティに充填し、数10～100 MPaの圧力をかけ、加熱して成形する。射出成形では、材料供給が簡便で金型取り出し不要なので、圧縮成形に比して、成形サイクルが短縮でき、比較的肉厚なものでも均一架橋ができる。

押出成形法においては、ゴムの加工に一般的に採用されている押出成形法を用いることができる。すなわち、ロール混合などで調製したアクリルゴム組成物の練り生地を、押出機のホッパから供給してスクリュウに巻き込ませ、バレルからの加熱によりアクリルゴム組成物を軟化させつつスクリュウの回転でヘッド部に送り、これをヘッド部に設置した所定形状のダイスを通すことにより、目的の断面形状を有する長尺の押出成形品（板、棒、パイプ、ホース、異形品など）を得る。押出機のバレルの長さ（L）と内径（D）との比は、通常、10/1～1/30、好ましくは20/1～25/1である。バレル温度は、通常、50～120℃、好ましくは60～100℃である。ヘッド温度は、通常、60～130℃、好ましくは60～110℃であり、ダイス温度は、通常、70～130℃、好ましくは80～100℃である。

バレルの途中に、圧縮ゾーンがあり、ここではヘッド側のシャフト径を太くしてスクリュウ溝を浅くしたり、ヘッド側のスクリュウピッチを小さくして、アクリルゴム組成物にスクリュウとバレルとの相互作用による剪断力を強く効かせる。

アクリルゴム組成物は、ここでバレル加熱に加えて自らも発熱しつつ圧縮される。圧縮ゾーンの圧縮比は、通常 1.2～2.0、好ましくは 1.6～2.0 である。

本発明の架橋性アクリルゴム組成物は、上記のような成形と同時にまたは成形後に、加熱することにより架橋物とすることができる。加熱温度は、好ましくは 130～220℃以上、より好ましくは 140℃～200℃であり、架橋時間は好ましくは 30 秒～5 時間である。加熱方法としては、プレス加熱、蒸気加熱、オープン加熱、熱風加熱などのゴムの架橋に用いられる方法を適宜選択すればよい。また、一度架橋した後に、架橋物の内部まで確実に架橋させるために、後架橋を行ってもよい。後架橋は、加熱方法、架橋温度、形状などにより異なるが、好ましくは 1～48 時間行う。加熱方法、加熱温度は適宜選択すればよい。

実施例

以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。これらの例中の〔部〕および〔％〕は、特に断わりのない限り重量基準である。ただし、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

加硫性ゴム組成物およびゴム架橋・成形品の特性は下記方法により評価した。

(1) ムーニー粘度

J I S K 6300 に従って、100℃で測定した。

(2) スコーチ安定性〔ムーニースコーチ時間 (t5)〕

ムーニースコーチ時間 (t5) を、J I S K 6300 に従って 125℃で測定した。ムーニースコーチ時間 t5 の値が大きいほど、スコーチ安定性に優れる。

(3) 押出成形試験

架橋性アクリルゴム組成物を押出機〔型式 D20-10、東洋精機製作所社製、単軸バレル径 20mm、圧縮比 1.6、バレル温度 60℃、ヘッド温度 80℃〕を用いて押出成形し、ASTM D2230-77 A 法（ガーベダイ押出試験、採点法 A）に従って押出成形品の表面肌の平滑性、30° エッジの連続性と鋭さ、エッジ以外の角（コーナー）の鋭さと連続性について、4 等級試験（最高 4 点、最低 1 点）で評価した。

(4) 金型充填性（流動性）

25t 射出成形機（三友工業社製）にて、スパイラルフロー金型を用いて、ス

クリュー部温度70℃、スクリー回転数50rpm、金型温度190℃、架橋時間1分、射出量13ml、金型圧力20MPaの条件で射出成形を行った。スパイラルフロー金型に刻まれた目盛りにて、ゴム組成物先端部が到達した長さを測定し、流動性の指標とした。測定長さが長いほど、金型での流動性が優れるため、金型への充填性に優れる。

(5) バリの残存状態

後記(7)(圧縮永久ひずみ測定用試験片の作製)と同様の金型を用いてプレス架橋を10回行い、架橋シートを金型から剥離する毎にバリの金型付着状態を観察し、残存したバリ量の多少にかかわらずバリが少しでも残存していれば1回と数え、バリ残存累積回数で表示した。回数が少ないほど成形作業性に優れている。

(6) 機械的特性および耐熱性

架橋性アクリルゴム組成物を170℃、20分間のプレスによって成形、架橋し、15cm×15cm×2mmのシート状試料を得、次いで、170℃のオープン内に4時間放置することにより後架橋を行った。得られたシートを所定の形状に打ち抜いた試験片を用いて以下の測定を行った。

まず、常態物性として、JIS K 6251の引張試験に従って引張強度および破断伸び(伸び)を、さらに、JIS K 6253の硬さ試験に従って硬度をそれぞれ測定した。次いで、JIS K 6257に従い、175℃の環境下で168時間の空気加熱老化を行い、再度、伸びおよび硬度を測定し、常温との対比による伸び変化率(%)および硬さ変化量(差)を測定した。これらの数値が0に近いほど耐熱性に優れる。

(7) 圧縮永久ひずみ

架橋性アクリルゴム組成物を170℃、20分間のプレスによって成形・架橋し、直径29mm、厚さ12.5mmの円筒型試験片を作製し、さらに後架橋のために170℃に4時間放置した。

JIS K 6262に従い、上記試験片を25%圧縮させた後、175℃の環境下で70時間放置し、次いで、圧縮を解放し圧縮永久ひずみ率を測定した。

実施例 1

温度計、攪拌装置、窒素導入管および減圧装置を備えた重合反応器に、水 20 部、ラウリル硫酸ナトリウム 3 部およびアクリル酸エチル 5.8 部、アクリル酸 n-ブチル 4.0 部、フマル酸モノシクロヘキシル 2 部を仕込み、減圧による脱気および窒素置換をくり返して酸素を十分除去した後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.002 部およびクメンハイドロパーオキシド 0.005 部を加えて常圧、常温下で乳化重合反応を開始させ、重合転化率が 95% に達するまで反応を継続した。得られた乳化重合液を塩化カルシウム水溶液で凝固させ、水洗、乾燥してアクリルゴム A を得た。

上記反応で得られたアクリルゴム A (アクリル酸エチル単位含有量 5.8%、アクリル酸 n-ブチル単位含有量 4.0%、フマル酸モノシクロヘキシル単位含有量 2%、ムーニー粘度 45 (ML₁₊₄, 100℃) ; アクリルゴム A の組成を表 1 に示す) 100 部、カーボンブラック (ASTM D 1765 による分類 ; N 550) 60 部、ステアリン酸 (カーボンブラックの分散剤、軟化剤) 2 部および 4, 4'-ビス (α, α-ジメチルベンジル) ジフェニルアミン (老化防止剤) 2 部を 50℃ にてバンバリーで混練し、その後、ヘキサメチレンジアミンカーバメイト (脂肪族ジアミン架橋剤) 0.5 部、ジ-ο-トリルグアニジン (架橋促進剤) 2 部を加えて、40℃ にてオープンロールで混練して、架橋性アクリルゴム組成物を調製した。

この架橋性アクリルゴム組成物を用いて、ムーニースコーチ時間 (t₅)、常態物性 (引張強度、伸び、硬さ)、耐熱性 (伸び変化率、硬さ変化量)、圧縮永久ひずみ率、バリ残存状態および流動性 (金型充填性) を評価した。結果を表 2 に示す。

実施例 2

ヘキサメチレンジアミンカーバメイト 0.5 部に代えて、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (芳香族ジアミン) 1.3 部を用いた以外は実施例 1 と同様に、アクリルゴム A から架橋性アクリルゴム組成物を製造し、実施例 1 と同様に各物性を評価した。結果を表 2 に示す。

実施例 3

フマル酸モノシクロヘキシルに代えて、マレイン酸モノシクロヘキシル 2 部を

用いたこと以外は実施例 1 と同様にアクリルゴム（アクリルゴム B；組成を表 1 に示す）を製造し、架橋剤をヘキサメチレンジアミンカーバメイトから、4, 4'-ジアニソジフェニルエーテル（芳香族ジアミン）0.5 部に代えたこと以外は実施例 1 と同様にアクリルゴム組成物を調製し、実施例 1 と同様に各特性を評価した。結果を表 2 に示す。

比較例 1

フマル酸モノシクロヘキシルをフマル酸モノ n-ブチルに変更した以外は、実施例 1 のアクリルゴム A の製造と同様の操作でアクリルゴム C を得た。

上記反応で得られたアクリルゴム C（アクリル酸エチル単位含有量 58%、アクリル酸 n-ブチル単位含有量 40%、フマル酸モノ n-ブチル単位含有量 2%、ムーニー粘度 45（ML₁₊₄、100℃）；アクリルゴム C の組成を表 1 に示す）を用いた以外は、実施例 1 と同様にアクリルゴム組成物を製造し、実施例 1 と同様に各物性を評価した。結果を表 2 に示す。

表 1

アクリルゴムの組成

アクリルゴム種類	A	B	C	D	E	F
アクリル酸エチル	58	58	58	38	38	38
アクリル酸 n-ブチル	40	40	40	40	40	40
アクリル酸 2-メトキシエチル	—	—	—	20	20	20
フマル酸モノシクロヘキシル	2	—	—	—	—	—
マレイン酸モノシクロヘキシル	—	2	—	2	—	—
フマル酸モノ n-ブチル	—	—	2	—	2	—
マレイン酸モノ n-ブチル	—	—	—	—	—	2

表 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
アクリルゴム組成物配合（部）*1				
アクリルゴム A	100	100	—	—
アクリルゴム B	—	—	100	—
アクリルゴム C	—	—	—	100
ヘキサメチレンジアミンカーバメイト	0.5	—	—	0.5
4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル	—	1.3	0.5	—
ジ- α -トリルグアニジン	2	2	2	2
ムーニースコーチ時間（t ₅ ）（分）	6.5	13.5	14.1	4.5
常態物性	引張強度（MPa）	11.6	12.1	12.6
	伸び（%）	240	230	220
	硬さ（JIS A）	65	65	66
耐熱性	伸び変化率（%）	13	10	9
	硬さ変化量（ポイント）	1	3	2
圧縮永久歪み率（%）	13	13	15	20
バリの残存状態（10回使用中）	0	0	0	2
流動性（目盛り）	4.20	4.52	4.74	3.46

*1： 各組成に共通な成分であるカーボンブラック 60 部、ステアリン酸 2 部および 4, 4' -ビス（ α , α -ジメチルベンジル）ジフェニルアミン（老化防止剤）2 部は、表示を省いた。

表 2 から明らかなように、脂環構造を有するブテンジオン酸単量体単位を含有しないアクリルゴム（比較例 1）は、架橋性アクリルゴム組成物とした場合に、初期のムーニースコーチ時間（t₅）が 5 分以下と短く、加工安定性に劣っている。

これらに対し、本発明のアクリルゴムは、初期のムーニースコーチ時間が 5 分以上でスコーチ安定性がよい（実施例 1）。架橋剤として芳香族ジアミンを用い

るとその効果がより顕著になる（実施例 2、3）。さらに、本発明のアクリルゴムは金型充填性に優れ、また、得られた架橋物の圧縮永久ひずみは十分に小さく、耐熱性にも優れている（実施例 1～3）。

実施例 4

温度計、攪拌装置、窒素導入管および減圧装置を備えた重合反応器に、水 20 部、ラウリル硫酸ナトリウム 3 部、アクリル酸エチル 38 部、アクリル酸 *n*-ブチル 40 部、アクリル酸 2-メトキシエチル 20 部およびマレイン酸モノシクロヘキシル 2 部を仕込み、減圧による脱気および窒素置換をくり返して酸素を十分除去した後、クメンハイドロパーオキシド 0.005 部およびナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.002 部を加えて常圧、常温下で乳化重合反応を開始させ、重合転化率が 95% に達するまで反応を継続した。得られた乳化重合液を塩化カルシウム水溶液で凝固させ、水洗、乾燥してアクリルゴム D を得た。

上記反応で得られたアクリルゴム D〔アクリル酸エチル単位含有量 38%、アクリル酸 *n*-ブチル単位含有量 40%、アクリル酸 2-メトキシエチル単位含有量 20%、マレイン酸モノシクロヘキシル単位含有量 2%、ムーニー粘度 45 (ML₁₊₄, 100℃)；アクリルゴム A の組成を表 1 に示す〕100 部、カーボンブラック (ASTM D 1765 による分類: N550) 60 部、ステアリン酸 (カーボンブラックの分散剤、軟化剤) 2 部および 4, 4'-ビス (α, α-ジメチルベンジル) ジフェニルアミン (老化防止剤) 2 部を 50℃ にてバンパリーで混練し、その後、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 0.5 部 (芳香族多価アミン架橋剤) 0.5 部およびジ-*o*-トリルグアニジン (架橋促進剤) 2 部を加えて、40℃ にてオープンロールで混練してアクリルゴム組成物を調製した。

このアクリルゴム組成物を用いて、ムーニスコーチ時間 (t₅)、押出成形試験、機械的特性 (引張強度、伸び、硬さ)、耐熱性 (伸び変化率、硬さ変化量) および圧縮永久歪み率を評価した。結果を表 3 に示す。

比較例 2

マレイン酸モノシクロヘキシル 2 部をフマル酸モノ *n*-ブチル 2 部に変更した

以外は、実施例 4 のアクリルゴム D の製造と同様の操作を行ってアクリルゴム E を得た。

得られたアクリルゴム E〔アクリル酸エチル単位含有量 38%、アクリル酸 n-ブチル単位含有量 40%、アクリル酸 2-メトキシエチル単位含有量 20%、フマル酸モノ n-ブチル単位含有量 2%、ムーニー粘度 45 (ML₁₊₄、100℃)；アクリルゴム E の組成を表 1 に示す〕を用いた以外は、実施例 4 と同様にアクリルゴム組成物を調製し、実施例 4 と同様に各特性を評価した。結果を表 3 に示す。

比較例 3

マレイン酸モノシクロヘキシル 2 部をマレイン酸モノ n-ブチル 2 部に変更した以外は、実施例 4 のアクリルゴム D の製造と同様の操作を行ってアクリルゴム F を得た。

得られたアクリルゴム F〔アクリル酸エチル単位含有量 38%、アクリル酸 n-ブチル単位含有量 40%、アクリル酸 2-メトキシエチル単位含有量 20%、マレイン酸モノ n-ブチル単位含有量 2%、ムーニー粘度 45 (ML₁₊₄、100℃)；アクリルゴム F の組成を表 1 に示す〕を用いた以外は、実施例 4 と同様にアクリルゴム組成物を調製し、実施例 4 と同様に各特性を評価した。結果を表 3 に示す。

表 3

	実施例	比較例	比較例
	4	2	3
アクリルゴム組成物配合（部）＊ 1			
アクリルゴム D	100	—	—
アクリルゴム E	—	100	—
アクリルゴム F	—	—	100
4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル	0.5	0.5	0.5
ジ-オ-トリルグアニジン	2	2	2
ムーニースコーチ時間（t 5）（分）	17.8	10.4	10
押出試験			
エッジ	4	3	2
平滑性	4	2	2
コーナー	4	3	3
常態物性			
引張強度（MP a）	11.2	10.8	10.6
伸び（％）	220	200	200
硬さ（J I S A）	70	71	72
耐熱性			
伸び変化率（％）	—5	—8	—14
硬さ変化量（ポイント）	8	8	11
圧縮永久歪み率（％）	18	18	38

＊ 1： 各組成に共通な成分であるカーボンブラック 60 部、ステアリン酸 2 部および 4, 4' - ビス（ α , α -ジメチルベンジル）ジフェニルアミン（老化防止剤）2 部は、表示を省いた。

表 3 から判るように、本発明の押出成形用アクリルゴム組成物は、ムーニースコーチ時間が 17 分以上あってスコーチ安定性が良く、押出成形における成形品

の形状が安定で表面が平滑であり、得られた押出成形品は機械的特性および耐熱性は十分良好であり、圧縮永久歪みは小さかった（実施例 4）。

一方、脂環構造を持たないブテンジオン酸単量体単位を含有するアクリルゴムの組成物は、ムーニースコーチ時間（t₅）が約 10 分と短く、押出成形における成形品の形状および表面平滑性は不良であり、それらの組成物を用いて得られた押出成形品は機械的特性が不十分で、空気加熱老化試験で伸び変化率が大きかった（比較例 2、3）。

産業上の利用可能性

本発明のアクリルゴムおよび架橋性アクリルゴム組成物は、加工時、特に初期段階からスコーチが起こらないため加工安定性に優れ、また、成形性に優れる。具体的には、押出成形に際しては、スコーチが起こりにくく、流動性が低下しないのでダイス内における流延性に優れ、その結果、表面肌が平滑な押出成形品が得られる。また、圧縮成形、トランスファー成形、射出成形などの型物成形に際しては、金型充填時に流動性が低下することなく、成形性に優れる。また、この組成物を型物成形してなる成形品は金型に粘着しないので離型性に優れ、型内にはバリが残らない。

本発明の架橋性アクリルゴム組成物を成形、架橋して得られる成形品は、耐熱性および圧縮永久ひずみ特性に優れている。

従って、上記の特性を活かして、本発明の架橋性アクリルゴム組成物は、成形後に架橋して使用するガスケット、オイルパンガスケット、オイルシール、パッキングなどのシール材；シリンダーヘッドカバー材；オイルクーラーホース、燃料油ホース、エアーダクトホースなどの自動車用ホース、高温の空気と接触する高温乾燥機の排気ホースなどの工業用ホース、その他のホース部材；防振材；チューブ、ベルト、ブーツなどのゴム部品の材料として広い範囲で好適に使用できる。特に、型物成形品はシール材に、また、押出成形品はホース部材に好適である。

請求の範囲

1. 脂環構造を有するブテンジオン酸モノエステル単量体単位 (A) 0.1 ~ 20 重量%ならびに、アクリル酸エステル単量体単位およびメタクリル酸エステル単量体単位の中から選ばれる少なくとも一種の単量体単位 (B) 50 ~ 99.9 重量%を含む共重合体からなるアクリルゴム。
2. 脂環構造は、炭素数 3 ~ 20 を有し、モノシクロアルカン構造、モノシクロアルケン構造、テトラリン構造、ノルボルナン環構造およびノルボルネン環構造の中から選ばれる少なくとも一種の脂環構造である請求の範囲 1 に記載のアクリルゴム。
3. 炭素数 3 ~ 20 を有し、モノシクロアルキル基、モノシクロアルケニル基、ナフチル基、ノルボルニル基およびノルボルネニル基の中から選ばれる炭素数 3 ~ 20 のアルコール残基を有するブテンジオン酸モノエステル単量体単位 (A) 0.1 ~ 20 重量%、アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル単量体、アルコキシアルキルエステル単量体およびヒドロキシアルキルエステル単量体の中から選ばれる少なくとも一種の単量体の単位 (B) 50 ~ 99.9 重量%、およびこれらと共重合可能な単量体の単位 0 ~ 49.9 重量%含む共重合体からなる請求の範囲 1 に記載のアクリルゴム。
4. ブテンジオン酸モノエステル単量体単位 (A) がブテンジオン酸モノシクロアルキルエステル単量体単位である請求の範囲 1 ~ 3 のいずれかに記載のアクリルゴム。
5. ブテンジオン酸モノエステル単量体単位 (A) の含有量が 0.5 ~ 10 重量%の範囲である請求の範囲 1 ~ 4 のいずれかに記載のアクリルゴム。
6. アクリルゴム中のカルボキシル基含有量が、ゴム 100 グラム当たり、 $5 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-1}$ 当量の範囲である請求の範囲 1 ~ 5 のいずれかに記載のアクリルゴム。
7. 単量体単位 (B) が、アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル単量体の単位 30 ~ 100 重量%およびアクリル酸またはメタクリル酸のアルコキシアルキルエステル単量体の単位 0 ~ 70 重量%からなる請求の範囲 1 ~ 6

のいずれかに記載のアクリルゴム。

8. 単量体単位 (B) の含有量が 60～95 重量% の範囲である請求の範囲 1～7 のいずれかに記載のアクリルゴム。

9. アクリルゴムのムーニー粘度 (ML_{1+4} 、100℃) が 10～80 の範囲である請求の範囲 1～8 のいずれかに記載のアクリルゴム。

10. 請求の範囲 1～9 のいずれかに記載のアクリルゴムおよび架橋剤を含有してなる架橋性アクリルゴム組成物。

11. 架橋剤が多価アミン架橋剤である請求の範囲 10 に記載のアクリルゴム組成物。

12. 架橋剤の含有量が、アクリルゴム 100 重量部に対し、0.05～20 重量部の範囲である請求の範囲 10 または 11 に記載のアクリルゴム組成物。

13. さらに、架橋促進剤として、水中、25℃での塩基解離定数が 10^{-12} ～ 10^6 である化合物を、アクリルゴム 100 重量部に対し、0.1～20 重量部含む請求の範囲 10～12 のいずれかに記載のアクリルゴム組成物。

14. さらに、モノアミン化合物を、アクリルゴム 100 重量部に対し、0.05～20 重量部含む請求の範囲 10～13 のいずれかに記載のアクリルゴム組成物。

15. 型物成形用である請求の範囲 10～14 のいずれかに記載のアクリルゴム組成物。

16. 押出成形用である請求の範囲 10～14 のいずれかに記載のアクリルゴム組成物。

17. 請求の範囲 10～14 のいずれかに記載のアクリルゴム組成物を成形、架橋してなる成形品。

18. 型物成形品である請求の範囲 17 に記載の成形品。

19. 圧縮成形、転写成形または射出成形してなる型物成形品である請求の範囲 118 に記載の成形品。

20. シール材である請求の範囲 19 に記載の成形品。

21. 押出成形品である請求の範囲 17 に記載の成形品。

22. ホース部材である請求の範囲 21 に記載の成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07472

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F220/10, C08L33/04, C08K5/17, C09K3/10, F16L11/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F220/10-220/40, C08L33/04-33/16, C09K3/10, F16L11/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L, CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 63-68613 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 28 March, 1988 (28.03.88), Full text (Family: none)	1, 5-10, 12, 15-22 11-14
Y		
X	JP 61-225243 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 07 October, 1986 (07.10.86), Full text (Family: none)	1, 5-10, 12, 15-22 11-14
Y		
X	US 3981987 A (BASF AG.), 21 September, 1976 (21.09.76), Full text & DE 2404793 A1 & FR 2259586 A1 & GB 1481128 A	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
30 July, 2003 (30.07.03)Date of mailing of the international search report
12 August, 2003 (12.08.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07472

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-240623 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 04 September, 2001 (04.09.01), Claims; Par. Nos. [0033] to [0034] (Family: none)	11-14
Y	JP 2001-131224 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 15 May, 2001 (15.05.01), Claims; Par. Nos. [0026] to [0028] (Family: none)	11-14
Y	JP 2001-181356 A (Nippon Mektron, Ltd.), 03 July, 2001 (03.07.01), Claims; Par. Nos. [0019] to [0027] & US 2001/5742 A1 & EP 1110980 A1	14
Y	JP 2001-207008 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 31 July, 2001 (31.07.01), Claims; Par. Nos. [0021] to [0023] & WO 01/57132 A1	14
A	JP 62-138511 A (Nippon Mektron, Ltd.), 22 June, 1987 (22.06.87), Claims; page 3, upper left column, line 11 to page 4, upper right column, line 17 (Family: none)	1-22

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/07472

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F220/10, C08L33/04, C08K5/17, C09K3/10, F16L11/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F220/10-220/40, C08L33/04-33/16, C09K3/10, F16L11/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L, CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 63-68613 A (日本合成ゴム株式会社) 1988. 03. 28, 全文 (ファミリーなし)	1, 5-10, 12, 15-22
Y		11-14
X	JP 61-225243 A (日本合成ゴム株式会社) 1986. 10. 07, 全文 (ファミリーなし)	1, 5-10, 12, 15-22
Y		11-14
X	US 3981987 A (BASF Aktiengesellschaft) 1976. 09. 21, 全文 & DE 2404793 A1 & FR 2259586 A1 & GB 1481128 A	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 07. 03

国際調査報告の発送日

12.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

關 政立

4 J

8619

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-240623 A (日本ゼオン株式会社) 2001. 09. 04, 特許請求の範囲, [0033] - [0034] (ファミリーなし)	11-14
Y	JP 2001-131224 A (電気化学工業株式会社) 2001. 05. 15, 特許請求の範囲, [0026] - [0028] (ファミリーなし)	11-14
Y	JP 2001-181356 A (日本メクトロン株式会社) 2001. 07. 03, 特許請求の範囲, [0019] - [0027] & US 2001/5742 A1 & EP 1110980 A1	14
Y	JP 2001-207008 A (日本ゼオン株式会社) 2001. 07. 31, 特許請求の範囲, [0021] - [0023] & WO 01/57132 A1	14
A	JP 62-138511 A (日本メクトロン株式会社) 1987. 06. 22, 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第11行 - 第4頁右上欄第17行 (ファミリーなし)	1-22